

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード (参考) |
|----------------------------|------|------------|-------------|
| C01B 31/02 | 101 | C01B 31/02 | 101 Z 3J044 |
| C23C 16/27 | | C23C 16/26 | A 4G046 |
| F16J 9/26 | | F16J 9/26 | C 4K030 |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平10-310437 | (71) 出願人 | 000139023 株式会社リケン 東京都千代田区九段北1丁目13番5号 |
| (22) 出願日 | 平成10年10月30日(1998.10.30) | (72) 発明者 | 諸貫 正樹 埼玉県熊谷市末広4-14-1 株式会社リケン熊谷事業所内 |
| | | (72) 発明者 | 角屋 聡 埼玉県熊谷市末広4-14-1 株式会社リケン熊谷事業所内 |
| | | (74) 代理人 | 100077528 弁理士 村井 卓雄 |

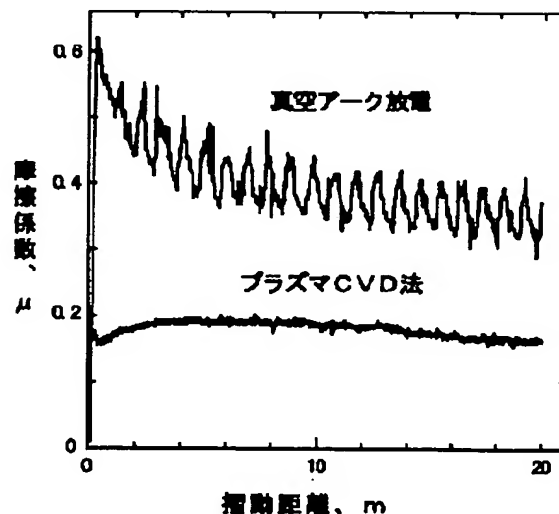
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低摩耗性と優れた密着性を有する複合ダイヤモンドライクカーボン皮膜

(57) 【要約】

【課題】 ピストンリングイの皮膜等として適した低摩耗性と優れた密着性を兼備するダイヤモンドライクカーボン(DLC)皮膜を提供する。

【解決手段】 母材に接して形成された水素を含まない第1のDLC薄膜よりなる下層と、摺動相手材に摺接する部分に形成されかつ水素を含む第2のDLC薄膜よりなる上層とを含む複合DLC皮膜。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 母材に接して形成された水素を含まない第 1 のダイヤモンドライクカーボン薄膜よりなる下層と、摺動相手材に摺接する部分に形成されかつ水素を含む第 2 のダイヤモンドライクカーボン薄膜よりなる上層とを含んでなることを特徴とする低摩耗性と優れた密着性を有する複合ダイヤモンドライクカーボン皮膜。

【請求項 2】 炭素を用いる真空アーク法により、母材に接して形成された第 1 のダイヤモンドライクカーボン薄膜よりなる下層と、炭化水素を用いる RF もしくは E C R プラズマ CVD 法により、摺動相手材に摺接する部分に形成された第 2 のダイヤモンドライクカーボン薄膜とを含んでなることを特徴とする低摩耗性と優れた密着性を有する複合ダイヤモンドライクカーボン皮膜。

【請求項 3】 1 層以上の前記下層と、この下層上に形成された 1 層以上の前記上層とからなる請求項 1 又は 2 記載の低摩耗性と優れた密着性を有する複合ダイヤモンドライクカーボン皮膜。

【請求項 4】 前記母材の金属材料より炭化物形成能が大きい元素からなるもしくは該元素を含む皮膜を中間層として該母材上に設けたことを特徴とする請求項 1 から 3 までの何れか 1 項記載の低摩耗性と優れた密着性を有する複合ダイヤモンドライクカーボン皮膜。

【請求項 5】 前記元素が W, T i, N b 及び S i からなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 4 記載の低摩耗性と優れた密着性を有する複合ダイヤモンドライクカーボン皮膜。

【請求項 6】 前記中間層が前記元素をドーブしたダイヤモンドライクカーボン薄膜である請求項 4 又は 5 記載の低摩耗性及び優れた密着性を有する複合ダイヤモンドライクカーボン皮膜。

【請求項 7】 前記母材が内燃機関のピストンリング母材である請求項 1 から 6 までの何れか 1 項記載の低摩耗性及び優れた密着性を有する複合ダイヤモンドライクカーボン皮膜。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】 本発明は耐摩耗性硬質皮膜である非晶質状ダイヤモンドライクカーボン（以下「D L C」と略することもある）皮膜の形成方法に関する。D L C は H v 2 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 もの高硬度を有しかつ低摩耗性も有する非晶質炭素膜であってプラズマ CVD もしくは真空アーク放電法により成膜されている（例えば特開平 6 - 1 0 1 3 5 号公報及び特表平 9 - 5 0 6 6 6 9 号公報など参照）。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 これまでに D L C 皮膜として実用化されているものにはハードディスク用記録媒体や磁気記録用ヘッドの保護膜がある（トライボロジスト、Vol. 41, No. 9, 第 5 6 ~ 6 1 頁参照）。これらの保護膜に用いられて

いる D L C 膜の製造方法は一般にプラズマ CVD 法が用いられている。プラズマ CVD 法においては材料ガスを真空チャンバー内に導入し、高周波放電プラズマによりイオン化し、基板に原子を付着させる。プラズマ CVD 法は他の成膜法に比較して装置のイニシャルコスト及びランニングコスト共に低く、量産技術としてすぐれているために磁気ヘッド用皮膜の成膜に用いられている。

【 0 0 0 3 】 また、工具などへの D L C コーティングも実用化されており（前掲トライボロジスト第 6 2 ~ 6 7 頁）、成膜を行うためには真空アーク放電法がある。真空アーク放電法では材料である固体カーボンを真空中でアーク放電させ、それにより生じたプラズマ中のイオンを基板上に堆積させることにより皮膜が生成される。真空アーク放電法では水素を含まないダイヤモンド並の硬度の D L C 膜を形成できるという利点がある。真空蒸着法による D L C 皮膜と基板の密着を向上するために、これらの間に C と N などの注入原子との混合層を形成することが提案されている（特開平 7 - 9 0 5 5 3 号公報）。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】 メタンなどの炭化水素ガスを使用して成膜した D L C 皮膜をピストンリングの耐摩耗性皮膜とすることは公知である（米国特許第 4 9 7 4 4 9 8 号明細書）。また、噴射ポンプの弁座用複合皮膜として、アセチレンガスなどを原料とする低摩耗 D L C 表面層、T i N, T i C, T i B₂ などの耐摩耗性中間層及び T i, T i B₂ などの付着層を基材に成膜することも公知である（特開平 9 - 5 0 6 6 6 9 号公報）。ところで D L C 皮膜は表面が平滑で摩擦係数が低い、硬度がダイヤモンド並みである、金属元素を含まないために相手材と金属・金属摺接にならないので凝着が起こり難いなどの摺動部材として理想的性質をもっている。しかしながら従来の D L C 皮膜は自動車部品や噴射ポンプ部品の耐摩耗性膜としては性能が十分ではないために、ハードディスク、工具などの皮膜ほどには普及していず、従来の硬質クロムめっき、PVD 皮膜などを代替するには至っていない。そこで本発明は母材との密着性が良く、且つ、摩擦係数の小さな D L C 膜を提供することを目的とする。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】 本発明は前記課題を解決すべくなされたもので、第 1 の D L C 皮膜は母材に接して形成された水素を含まない第 1 のダイヤモンドライクカーボン膜よりなる下層と、摺動相手材に摺接する部分に形成されかつ水素を含む第 2 のダイヤモンドライクカーボン膜よりなる上層とを含んでなる複合構造をもつものである。ここで、水素を含まない D L C とはレーザラマン散乱分光分析法で測定してベースラインローブ（カウント数を波数で割った値）が 0. 1 未満の D L C を指し、水素を含む D L C とはレーザラマン散乱分光分析

法で測定してベースラインスロープ 0. 1 未満のものを D L C を指す。なお第 2 の D L C 薄膜の水素濃度は一般に 0. 1 7 ~ 0. 3 4 原子%である。

【 0 0 0 6 】本発明の第 2 に係る D L C 皮膜は、炭素を用いる真空アーク法により、母材に接して形成された第 1 のダイヤモンドライクカーボン薄膜よりなる下層と、炭化水素を用いる R F (Radio frequency) 、 E C R (Electron cyclotron resonance) もしくはプラズマ C V D 法により、摺動相手材に摺接する部分に形成された第 2 のダイヤモンドライクカーボン薄膜とを含んでなる複合構造をもつものである。発明の第 2 においては、R F プラズマ C V D 法、E C R マイクロ波プラズマ C V D 法により、直鎖炭化水素ガス（例えば C_2H_4 、 C_2H_2 ）や芳香族炭化水素ガス（例えば C_6H_6 、 C_6H_4 、 CH_4 ）を原料として成膜を行うことにより水素が含有される第 2 の D L C 薄膜を形成する。また、真空アーク放電法により固体カーボン（例えばグラファイト、H O P G 、炭素棒）を使用して成膜を行うと、膜中へは原料からの水素は取り込まれず、水素フリーの D L C 薄膜を形成することができる。

【 0 0 0 7 】本発明において上層及び下層の D L C 薄膜は、例えば水素含有量が異なる D L C 膜を積層したもの、C V D 条件などの成膜条件を変更した 2 以上の D L C 膜を積層した 2 層以上の層であってもよい。

【 0 0 0 8 】本発明においてはシリンダーライナーなどの相手材と摺接する層は第 2 の D L C 薄膜であり、この薄膜の厚さは 0. 2 ~ 5 μm であることが好ましい。さらに、ピストンリングなどの部品の母材と接触する層は第 1 の D L C 薄膜であり、この薄膜の厚さは 0. 2 ~ 5 μm であることが好ましい。以下、本発明をより詳しく説明する。

【 0 0 0 9 】プラズマ C V D 法により形成される D L C 薄膜は材料として直鎖炭化水素ガス（例えば C_2H_4 、 C_2H_2 ）や芳香族炭化水素ガス（例えば C_6H_6 、 C_6H_4 、 CH_4 ）を使用するため、膜中に水素が取り込まれやすいという特徴がある。図 1 (a) は R F プラズマ C V D 法により成膜された D L C 薄膜のレーザラマン分光スペクトルのデータであるが、ベースラインの傾斜が 0. 4 0 9 6 と大きく膜中の水素含有量が多いことを示している。成膜時に母材にかかるバイアス電圧も数十から数百 V と低いため、プラズマ中のイオンの運動エネルギーも小さい。このような条件下では母材表面の改質があまり進まないためその上に形成される D L C 薄膜の密着性が低いという欠点がある。プラズマのタイプは 1 3. 5 6 M H z の R F プラズマでも D L C 薄膜は成膜可能であるが、2. 4 5 G H z のマイクロ波プラズマで磁場をかけた E C R プラズマではプラズマ効率が向上するため、R F プラズマよりも少ないガス流量で成膜できるという利点がある。また、材料については C_6H_6 などの芳香族炭化水素を使用した方が C_2H_4 など直鎖炭化水

素ガスを用いた場合に比べて成膜速度が早くでき、さらに液体であるため容積が少なくですみ貯蔵に場所を取らないというメリットもある。

【 0 0 1 0 】本発明の特徴は、水素を含む D L C 薄膜の母材との密着性を高めるために D L C 膜自体を密着層として使用するところにある。すなわち、水素を含まない D L C 膜あるいは炭素を用いる真空アーク法による D L C 膜を下層とする。一方、水素を含む D L C 膜は摩擦係数は低く、かつ硬度も従来のイオンプレーティング皮膜よりはるかに高いが、この皮膜単独ではピストンリング皮膜としての特性は不良であり、具体的には皮膜の局部的脱落がきっかけとなって焼付が起こり易い。

【 0 0 1 1 】真空アーク放電法などにより形成される D L C 薄膜は材料として固体カーボン（例えばグラファイト、H O P G 、炭素棒）を使用するため、膜中へは水素は取り込まれず、水素フリーの D L C 薄膜を形成することができる。図 1 (b) は真空アーク放電法により形成された D L C 薄膜のレーザラマン分光スペクトルデータであるが、ベースラインの傾斜は 0. 0 2 9 5 と小さく膜中水素の含有量が非常に小さいことが分かる。また、成膜時に母材にかかるバイアス電圧も数 k V と高いため、プラズマ中のイオンの運動エネルギーが大きい。本発明は上層（第 2 の D L C 薄膜）と下層（第 1 の D L C 薄膜）を基本層構造とする D L C 皮膜に関する。この変形としては、上層と下層の間に任意の D L C 薄膜を介在させることができ、又、好ましくは、上層（1 層以上の第 2 の D L C 薄膜）と下層（1 層以上の第 1 の D L C 薄膜）を直接上下に積層した構造とすることができる。

【 0 0 1 2 】母材は、鉄、鋳鉄、高合金、アルミニウムなどの各種材料より構成される。特にピストンリングの場合は母材は窒化したマルテンサイト系ステンレス鋼とすることが好ましい。母材の表面は通常の方法により、スケール、異物、油などを除去して清浄化する。又表面粗さは特に限定されないが R a 0. 0 2 μm 程度が好ましい。

【 0 0 1 3 】上述のように第 1 の D L C 薄膜は母材に対して優れた密着性を有しており、母材と第 1 の D L C 薄膜の優れた密着性は、母材表面の改質と膜生成エネルギーが高いことが寄与している。一方母材の金属と格子整合性がありかつ D L C の炭素と親和力が大きく炭化物を形成する原子より構成される中間層を第 1 の D L C 薄膜と母材の間に中間層として介在させることによって、さらに高いレベルの密着性が得られる。すなわち、母材の金属材料より炭化物形成能が大きい元素からなるもしくは該元素を含む皮膜を中間層として該母材上に設けることもできる。炭化物形成元素は W 、 T i 、 N b 及び S i からなる群より選択される少なくとも 1 種であることが好ましく、又これらの元素 D L C 薄膜にドーブすることもできる。

【 0 0 1 4 】

【作用】母材に対して良好な密着性を確保しつつ摩擦係数の小さなDL C皮膜を形成することができる理由を本発明の実験に基いて考察する。メタンガスを材料としてプラズマCVD法により形成されたDL C膜は膜中に水素が取り込まれている。図2にはボールオンディスク摩擦摩耗試験機ボール：直径6mm、SUJ-2、荷重値：10N)による摩擦係数の摺動距離に伴う変化を示す。図3の写真にはスクラッチによる密着性試験(圧子：ダイヤモンド、先端径200 μ m、荷重速度：10N/mm、スクラッチ速度：10mm/sec)後の皮

膜表面を示す。メタンを材料としてプラズマCVDにより成膜したDL C膜では摩擦係数は約0.2と小さい利点はあるが、臨界荷重値(Lc値)が10N程度と低いことに対応して、図3(a)に示したように母材との密着性が弱い部分で皮膜が基板から浮いた状態で割れ母材が露出する。

【0015】一方固体カーボンを経材料として真空アーク放電法によりタングステン中間層上に形成されたDL C膜は膜は図2に示したように摩擦係数は初期で約0.6と大きく摺動距離が長くなるにつれて約0.4程度まで

低下する。スクラッチによる密着性試験ではLc値は15N程度とプラズマCVD法の場合に比べてやや大きく、膜の破壊は図3(b)に示したようにむしり取られたような状態になるが、母材が露出することはない。すなわちプラズマCVD法により形成された水素を含んだDL C膜は摩擦特性は良好であるが母材との密着性が悪く、一方真空アーク放電法によりタングステン中間層上に形成された水素を含まないDL C膜は摩擦特性は悪いが、母材との密着性は良好であることが分かった。上述のような特性を利用して上下層ともにDL C薄膜とし、

但し水素を含むCVD薄膜を上層とし、水素を含まない真空アーク膜を下層とした。以下、実施例によりさらに詳しく本発明を説明する。

【0016】

【実施例】以下、図面に示す実施例についてさらに詳細に説明する。図4は本発明による水素を含まない第1のDL C薄膜を形成するための真空アーク放電法による装置である。真空アーク放電装置1はガス導入口6を備えた真空チャンバー2、イオンソース3、マクロパーティクルフィルター4、アーク電源5から構成される。基板12には直径25mm、厚さ4mmのSKH51を用いた。ガス導入口6からArガス導入して基板12のクリ

ーニングを行った後、 10^{-5} torrまで真空引きされる。イオンソース3はカソード7、シールド8、イグニッション9からなり、第1のDL C薄膜の場合にはカソード7に固体カーボンを使用してイグニッション9によりカソード7前方にアークを発生させ、アノード10でイオンを引き出しマグネットコイル11を設けたマクロパーティクルフィルター4を通過させて細かな粒子のみを基板12上に堆積させる。このようにして水素を含まず、密着性の高い第1のDL C薄膜を厚さ0.8 μ m形成する。なお本実施例ではDL C薄膜の母材との密着性を向上させるため予めSKH51基板上に真空アーク放電法によりW中間層を厚さ0.2 μ m形成しておいた。Siなどの金属薄膜を中間層として用いる場合にはあらかじめスパッタリング法などにより所定の厚さの中間層を形成しておく。また、SiをドーブしたDL C薄膜を中間層とする場合にはあらかじめ基板上にTMS(テトラメチルシラン)を用いてプラズマCVD装置20(図5参照)によりSi-DL C膜を形成しておくことができる。

【0017】次に図5に示したRFプラズマCVD装置により摩擦係数の小さい第2のDL C膜を形成する。図5は本発明による水素を含むDL C薄膜を形成するためのRFプラズマCVD法による成膜装置である。RFプラズマCVD装置20は上部電極22、基板24を乗せる下部電極23及びガス導入口6を備えた真空チャンバー21、プラズマを発生するためのRF電源25、スイッチ/マッチングボックス26、マッチングボックス27と真空ポンプ28から構成される。真空チャンバー21は図示しない真空ポンプ28により 10^{-5} torrの真空度に減圧される。最初にArガスによるプラズマを励起し基板5のクリーニングを行なった後、CH₄ガスによるプラズマを励起して水素を含んだ摩擦係数の小さな第2のDL C膜を厚さ1 μ m形成する。

【0018】このようにW中間層上に真空アーク放電法による水素を含まない密着性の良い第1のDL C膜を下層とし、RFプラズマCVD法による水素を含んだ摩擦係数の小さい第2のDL C膜を上層とした構造のDL C薄膜のスクラッチ試験による密着性評価、摩擦係数は表1のようになり、母材との密着性が良好で且つ摩擦係数の小さなDL C膜が得られた。

【0019】

【表1】

| | 真空アーク 放電法 | RFプラズマ CVD法 | RFプラズマC VD法/真空ア ーク放電法 /W中間層 |
|------------------|---------------|----------------|--------------------------------------|
| 臨界荷重 (Lc) 値、N | 15 | 10 | 20 |
| 摩擦係数 | 0.4 - -0.6 | 0.2 | 0.2 |

【0020】

【発明の効果】以上述べたように本発明によるDLC皮膜は摩擦係数が低くかつ密着性が優れているためにシム、ピストンリング、噴射ポンププランジャー、ピストンピストンリングなどの自動車部品や、エアコン用ベーン、シュー、軸受表面、ベアリングなどの産業用機器部品の皮膜としての用途に好ましく用いられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 (a) はRFプラズマCVD法によるDLC膜のレーザーラマン分光スペクトルを示す図である。

(b) は真空アーク放電法によるDLC膜のレーザーラマン分光スペクトルを示す図である。

【図2】 真空アーク放電、RFプラズマCVDによるDLC膜の摩擦係数を示すグラフである。

【図3】 (a) はRFプラズマCVD法によるDLC膜のスクラッチ痕の写真である。(b) 真空アーク放電によるDLC膜のスクラッチ痕の写真である。

【図4】 真空アーク放電成膜装置。

【図5】 RFプラズマCVD成膜装置

【符号の説明】

1. 真空アーク放電装置

2. 真空チャンバー

3. イオンソース

4. マクロパーティクルフィルター

5. アーク電源

6. ガス導入口

7. カソード

8. シールド

20 9. イグニッション

10. アノード

11. マグネットコイル

12. 基板

20. RFプラズマCVD装置

21. 真空チャンバー

22. 上部電極

23. 下部電極

24. 基板

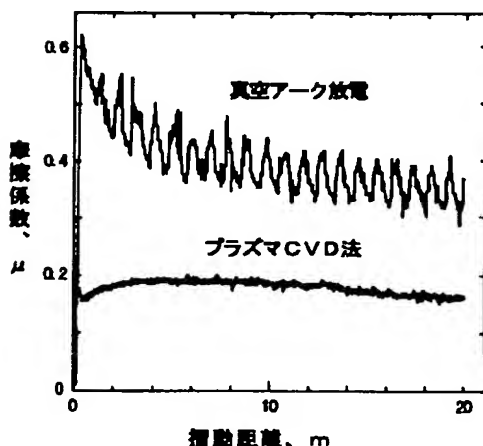
25. ガス導入口

30 26. スイッチ/マッチングボックス

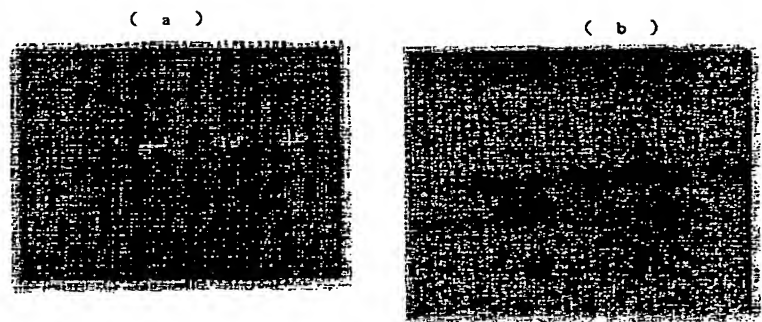
27. マッチングボックス

28. RF電源

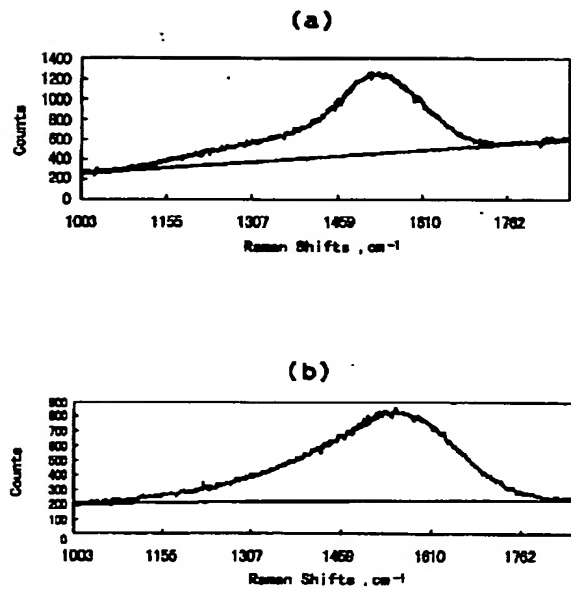
【図2】



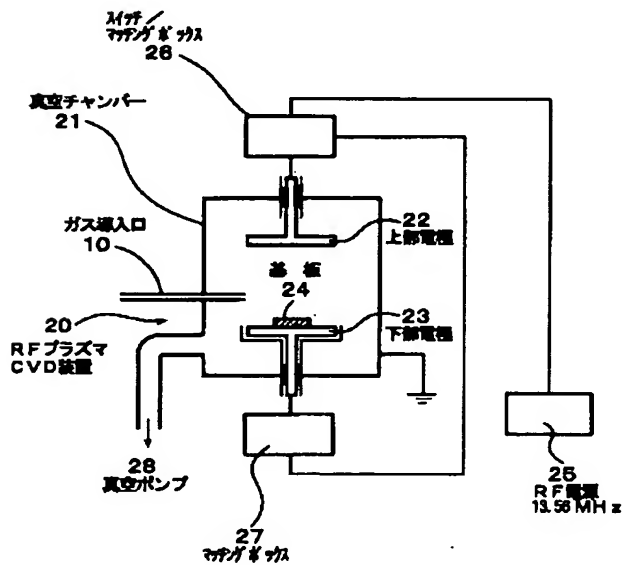
【図3】



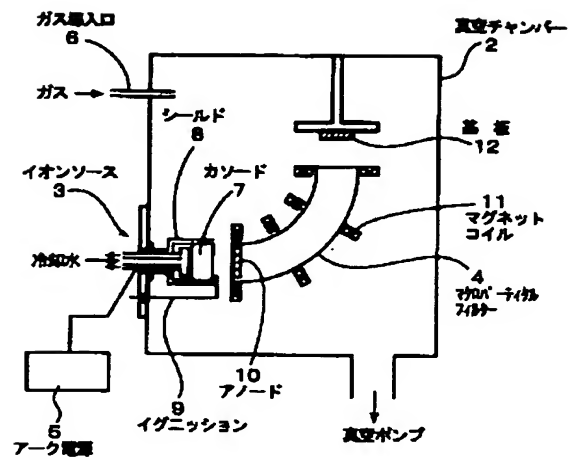
【図1】



【図5】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 阿部 晃

埼玉県熊谷市末広4-14-1 株式会社リ

ケン熊谷事業所内

Fターム(参考) 3J044 BA03 BA10 BB19 BB40 BC06

DA09 DA16

4G046 CA02 CB03 CB08 CC06

4K030 AA09 AA24 BA13 BA18 BA20

BA27 BA29 BB05 CA02 FA02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.